



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58201056 A

(43) Date of publication of application: 22.11.83

(51) Int. Cl

G01N 27/28

G01N 27/46

(21) Application number: 57084062

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 20.05.82

(72) Inventor: SESHIMOTO OSAMU
ASAOKAWA SHIGEKI
YAMAGUCHI AKIRA

(54) INSTRUMENT FOR DETERMINING IONIC ACTIVITY

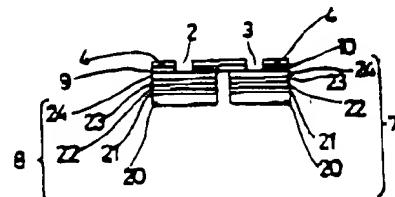
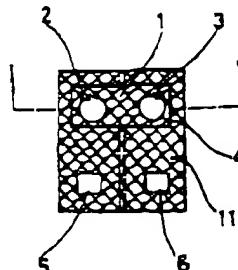
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain easily an instrument for determining ionic activity, making a shield case composed of a cover sheet and a frame disposed, by forming a cover sheet made integral with a bridge for exerting capillary action by covering the surfaces of a twin electrode with a porous member which constitutes a bridge for exerting capillary action.

CONSTITUTION: Filmy ion-selective electrodes 7 and 8 are placed at relative positions separated from each other in order to secure electric insulation, and are attached through an adhesive layer 9 to a porous part 11 which is supported by a water-impermeable layer 10, respectively. On the other hand, a capillary active bridge 1 is allocated on the porous part 11 with the use of a shield 4, which is blocked against liquid diffusion by closing the capillary active continuous vacancies. Further, the porous part 11 is provided with liquid-receiving holes 2 and 3, which supply a liquid to be tested and the standard liquid to the surfaces of the electrodes and penetrate the porous part 11, and with holes 5 and 6, of electric connecting terminals, where electric connecting terminals of the ionic selective electrodes and a potentiometer for measuring differential electric potential. In addition, when paper made of a blend of polyethylene and pulp is used as the

porous part 11, and a polyethylene laminate is used as the water-impermeable supporting layer 10, the shield part 4 can be constructed by being attached easily and separately by heat with capillary active continuous vacancies.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-201056

⑫ Int. Cl.³
G 01 N 27/28
27/46

識別記号

厅内整理番号
7363-2G
7363-2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ イオン活量測定器具

⑮ 特 願 昭57-84062

⑯ 出 願 昭57(1982)5月20日

⑰ 発明者 潤志本修

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑱ 発明者 浅川茂樹

⑲ 発明者 山口顯

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

㉑ 代理人 弁理士 佐々木清隆 外3名

明細書

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 電気的に絶縁された位置関係にある対構造よりなるイオン選択性電極と、該対構造の各電極に被検液と標準液を適用可能とする液受け孔を水不透過性層を支持層とした毛細管作用を有する連続空隙を有する多孔性部材を有し、該多孔性部材が前記対構造の電極を連結しうるように該電極上に設けられ、且つ少くとも前記液受け孔の底部を除いて前記水不透過性層を介して該電極に接触されており、前記液受け孔にそれぞれ液を適用後両液が前記多孔性部材内を拡散してイオン流を生じるイオン活量測定器具において、前記多孔性部材が前記対構造の電極の実質的全表面を被い、且つ前記液受け孔を一つの区域に内包するようにして取り囲み液の拡散を閉塞するシールドにより区画された領域からなる多孔性プリッジが前記多孔性部材に設けられて

いることを特徴とするイオン活量測定器具。

(2) 前記シールドが前記多孔性部材の毛管作用を有する連続空隙を目づめすることにより設けられたものである特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

(3) 前記多孔性部材が表面が疎水性を有し、熱触着可能な部材であり、前記シールドが前記多孔性部材の毛管作用を有する連続空隙を加熱により触着して目づめすることにより設けられたものである特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水溶性試料、特に生物起源の水性液体試料中のイオン性被検成分のイオン活量を分析する際に有効な器具に関する、イオン性被検成分のイオン活量をポテンショメトリー的に測定するのに有効な毛細管作用プリッジ(多孔性プリッジ)一体型のカバーを有するイオン活量測定器具に関する。

溶液中のイオンの活量を測定するための器具は、

(1)

(2)

貯米技術において種々のものがある。特に近年、保存、搬扱い及び測定操作が容易なドライタイプのフィルム状イオン選択性電極を用いたイオン活量測定器具が広く知られている。この測定器具は、特定イオンに感応しそのイオン活量の対数に比例する電位を生じるイオン選択性電極を内蔵し、一般に第1図に示す形状のものが知られている。即ち第1図において、電気絶縁性を有するフレーム16内に2個のイオン選択性電極12と14が設けられ、毛管作用プリッジ18は、前記電極上に点着される溶液を受入れる2個の液受け孔20と22を有し前記液受け孔に適用される溶液のイオン移動を許容するために設けられている。この毛管作用プリッジは一般に水不透過性の支持層と、イオン移動を生じる多孔質の中間層と、練水性を有することが望ましい多孔質でない被膜層(何れも図示せず)のトリラミネート構造よりなつていて、既知のイオン活量の標準溶液が一つの液受け孔に、被検試料液の液滴が他方の液受け孔にそれぞれ適用されると、毛管作用プリッジの多孔質層

(3)

持するようにして接合した複合帯材を形成後截断して一つのイオン活量測定器具が得られる製造方法が開示されている。しかしこのようにして製造されるイオン活量測定器具においてもその材料原価に比べ、製造コストは決して安価でなく、製造工程も必ずしも容易でない。本発明は、前述した電気絶縁性を有するフレームおよび多孔性プリッジを内包したカバーシートを不要として、前記欠点を解決し、自動化測定装置にも適応できる多孔性部材による毛管作用プリッジの提供にある。

本発明は、

(1) 対称的に接合された位置関係にある対構造よりなるイオン選択性電極と、該対構造の各電極に被検液と標準液を適用可能とする液受け孔を水不透過性層を支持層とした毛管作用を有する連続空隙を有する多孔性部材を有し、該多孔性部材が前記対構造の電極を遮蔽しうるようして該電極上に設けられ、且つ少くも前記液受け孔の底部を除いて前記水不透過性層を介して該電極に接觸されており、前記液受け孔にそれぞれ液

(6)

中にそれぞれ溶液拡散して差に接觸して接觸界面を形成し液滴間のイオン移動を許容する。このとき生じる電極間の電位を標準溶液と被検試料液とのイオン活量の示差電位として電位差計24で読み取る。特開昭56-6148号公報では、前記のようなイオン選択性電極の組立上の問題点及び毛管作用プリッジに適用される液がプリッジの缺部より漏洩して電極表面に達することにより測定結果に影響を及ぼす(以後、この様な影響を外部ブリッジングと呼ぶ。)ことを改良し、自動化された測定装置にも適応できる測定器具が提案されている。即ち該発明は、前記多孔性プリッジが多孔性部材で形成されるカバーシートの一部として少くとも液受け孔間にイオンの流れを生じるだけ延在してカバーシートに埋設されたリボン状の多孔性材料として形成され、このカバーシートと、そのカバーシートと電気的に伝導性のない材料のフレームでシールドケースを構成し、カバーシートとフレームがそれぞれ長い帯状に形成されて、カバーシートとフレームとの間にフィルム状電極を挟

(4)

を適用後両液が前記多孔性部材内を拡散してイオン流を生じるイオン活量測定器具において、前記多孔性部材が前記対構造の電極の実質的全表面を被い、且つ前記液受け孔を一つの区域に内包するようにして取り囲み液の拡散を閉塞するシールドにより区画された領域からなる多孔性プリッジが前記多孔性部材に設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具、

- (2) 前記シールドが前記多孔性部材の毛管作用を有する連続空隙を目づめすることにより設けられたものである(1)に記載のイオン活量測定器具、ならびに、
- (3) 前記多孔性部材が表面が練水性を有し、熱触着可能な部材であり、前記シールドが前記多孔性部材の毛管作用を有する連続空隙を加熱により触着して目づめすることにより設けられたものである(1)に記載のイオン活量測定器具である。更に本発明の一実施態様について説明する。

第2図において、11は対構造のイオン選択性電極上に接觸された多孔性部材、2および3はその

(6)

多孔性部材を貫通して設けられた電極表面に被接着液および導電液を適用するための液受け孔、4はこの液受け孔2および3を取り組むように設けられた多孔性部材11の毛細管作用を有する連続空隙をもつめして液の拡散を閉塞するシールド、1はシールド4によつて形成された毛細管作用プリッジ(または多孔性プリッジともいふ。)、5および6は多孔性部材11に設けられる電気接続端子孔で、イオン選択電極の電気接続端子部分と示差電位測定のための電位差計(図示せず)が接続される。第3図は第2図の1-1線で示す断面図で、7および8は電気的絶縁を確保するために相互に離間した位置関係に備かれたフィルム状イオン選択電極で、水不透過性層10を支持層とした多孔性部材層11が接着層9を介して貼着されている。

上記の如く構成される本発明の好ましい具体例として前記シールドが、電極接着前の多孔性部材に第2図の4に示すシールドに対応する型抜をしたコテ等の加熱部材で加熱することにより多

(7)

より、または先端のチューブからの押し出し方式によるシールドの形を描く方式等により、硬化性の疎水性インク、接着剤、シリコーン樹脂、ホットメルト接着剤等を、加熱したスタンパーによりオットメルト型接着剤を浸透させて、毛管作用をもつ空隙をもつめして毛細管作用プリッジを構成することである。このような目的を達できる毛細管作用プリッジの多孔性部材は本発明者等によつて先に特願昭56-112030号公報で提案した部材よりなるものを用いることができる。表面が疎水性である多孔性部材と水不透過性支持層とのジラミネート一体構造より成り、その多孔性部材として、

- ④ 合成ポリマー繊維からなるバルブと植物性天然繊維からなるバルブを混抄した紙
- ⑤ 合成ポリマー繊維からなるバルブから抄造した紙
- ⑥ 合成ポリマー繊維と植物性天然繊維とからなる混紡織物
- ⑦ 植物性天然繊維からなる平織物

(8)

孔性部材の毛管作用をもつ連続空隙を樹脂により閉塞して毛管作用プリッジを構成することである。この目的を達成できる多孔性部材は従来公知の繊維(例えばWhatman Chroma + 2)の両面に熱可塑性ポリマー(例、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー)の層(水不透過性支持層)を設けたトリラミネート構造物を用いることができるほか、本発明者らにより先に特願昭56-34370に開示した有機ポリマー(例、ポリエチレン)繊維を含み、表面が疎水性を有する紙の片面に水不透過性支持層を設けたジラミネート構造物が特に好ましい。有機ポリマー繊維を含む紙の例として、ポリエチレンバルブ100%からなる抄造紙、ポリエチレンバルブ50%と天然バルブ(LBKP)60%からなる混抄紙をあげることができる。

本発明の好ましい他の具体例として、前記シールドが電極接着前または接着後の多孔性部材に図示の型の印面を用いて押印方式または印刷方式に

(8)

- ⑧ セルロースエスチルまたは再生セルロースからなる平均孔径2μm以下のメンブランフィルター
- ⑨ ニトロセルロースを含む平均孔径10μm以下のメンブランフィルター
- ⑩ 植物性天然繊維からなるバルブから抄造し圧縮した紙

よりなり、その具体例として以下のものが挙げられる。これらの部材のうちで表面の疎水性が弱い場合には多孔性部材の表面をシリコーン系またはフッ素系等の公知の撥水剤を適用したものも含む。

- ⑪ 合成ポリマー繊維からなるバルブと植物性天然繊維からなるバルブを混抄した紙。

合成ポリマー繊維からなるバルブの例:ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートまたはセルロースエスチル(セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレートなど)繊維からなるバルブ。

(9)

植物性天然繊維からなるバルブの例：木綿バルブ、リンターバルブ、亜麻(Linen)バルブ、麻(Hemp)バルブ、とうぞ(Broussonetia Kazinoki Sieb.)バルブ、みつまた(Edgeworthia papyrifera Sieb. et Zucc.)バルブ、かんび(Wikstroemia sikokiana Franch. et Sav.)バルブ、マニラ麻(Musa textilis)、エスペルト(Esparto grass)バルブ、竹バルブ、広葉樹さらしセミケミカルバルブ(Hardwood bleached semi-chemical pulp)、針葉樹硫酸バルブ(Conifer sulfite pulp)。

バルブ全重量に対する植物性天然繊維からなるバルブ(以下天然バルブという。)の含有量比は20%以下、好ましくは30%以下である。紙の種類として、纏紙または吸収紙と同様に賦形剤、糊剤、サイズ剤を実質的に加えず、かつ好ましくは表面が平滑(繊維のケバ立ちがないこと)な紙。

④ 合成ポリマー繊維からなるバルブから抄造した紙。

01

ース繊維からなる20番手から120番手の糸で織つた金巾、ブロード、ポプリンなどの平織物。

天然繊維を2種以上混紡した糸を用いることができるほか、たて糸とよこ糸を別種の糸とすることもできる。

⑤ セルロースエステルまたは再生セルロースからなる平均孔径2μm以下のメンブランフィルター。好ましくは平均孔径1.2μm以下、嫌も好ましくは平均孔径0.8μm以下のメンブランフィルター。

セルロースエステルまたは再生セルロースに公知の可塑剤を含有させた同様の平均孔径のメンブランフィルターを用いることもできる。

⑥ ニトロセルロースを主成分として含む平均孔径10μm以下のメンブランフィルター。

ニトロセルロースの含有量は全重量の50%から100%(100%の場合には他の成分を含まない。)、好ましくは70%から95%の範囲、平均孔径は好ましくは8μm以下である

03

バルブが全部合成ポリマー繊維からなるほかは上記④の纏紙と同様である。

⑤ 合成ポリマー繊維と植物性天然繊維とからなる混紡織物。

合成ポリマー繊維の例：ポリエチレンテレフタレート、セルロースエステル(セルロースアセテート、セルローストリリアセテートなど)、ポリアミド(ポリカーボミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリウニデンカソアミドなど)、または再生セルロースの繊維。

植物性天然繊維の例：木綿繊維、リンターメ、亜麻繊維、麻繊維。

合成ポリマー繊維と植物性天然繊維(以下天然繊維といふ。)を混紡した20番手から120番手の糸で織つた細布、金巾、ブロード、ポプリンなどの平織物。または他の織方の織物。

合成ポリマー繊維、天然繊維とともに2種以上を混紡することもできる。

⑥ 植物性天然繊維からなる平織物。

前記④であげた天然繊維のほかに再生セルロ

02

他の從たる成分として、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロースなどのセルロースの有機酸エステルを含む。

⑦ 植物性天然繊維からなるバルブから抄造して圧縮した紙。

天然バルブとしては前記④であげたバルブが用いられ、抄造された紙として纏紙、吸収紙があり、これらの紙を公知の手段により圧縮し、好ましくは表面を平滑にし(繊維のケバ立ちを実質的になくした)た紙。

次でこれらの多孔性部材の表面が疎水性である必要は次の理由による。多孔性部材の表面が疎水性でないかまたは親水性の場合液受け孔に適用された液が多孔性部材内部を毛細管現象により拡散して流れ進む速度より、その表面を流れ進む速度が速く、部材内の拡散速度と非常に異なり良好な測定を行なうことができない為である。またその表面を流れる液が電極面に滴下して前述した外部ブリッジングを生じる。多孔性部材の表面が疎水性を有するには、多孔性部材そのものに疎水性を

04

有する部材を用いる方法、即ち、前述したように表面を流れる液の流速よりも多孔性部材の内部を毛細管現象により拡散して流れ進む速度の大きい液体を選択することにより達成できる。或いは他の方法として多孔性部材の表面をシリコン系或いはフッ素系等の公知の撥水剤を適用することにより達成することもできる。次に、水不透過性支持層として平坦で平滑な表面を有するものとして、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ビスフェノールAのポリカルボネートフィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー-フィルムに代表される水不透過性ポリマー-フィルム、ガラス板、アルミニウム板、銅板、銅亜鉛合金板、ステンレス板に代表される金属板で平坦で平滑な(または鏡面を有する)板状物をあげることができる。

このような水不透過性支持層と前述の多孔性部材は感圧性粘着剤よりなる接着剤、或いはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、セルロースアセテートフィルム

06

孔性部材を加熱することでシールドが達成される場合を述べたが、他の態様では、例えば押印方式または印刷方式によつて硬化しうる撥水性インク、接着剤、またはシリコーン樹脂等を加熱したスタンパーによりホットメルト型接着剤を浸透させて連続空隙の目づめを達成することも可能である。

さらにシールドの形として第2図に示す長方形のみでなく、液受け孔2,3の間で細くくびれた形など必要により種々の形をとりうることはいうまでもない。

本発明に使用するイオン選択電極は、一般に四機能層構造、三機能層構造または二機能層構造のフィルム状に構成され、第3図における絶縁性支持体20上に金属層21、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層(水不溶性塩層は省略することができる。)22と、電解質を含む層(電解質を含む層は省略することができる。)23およびイオン選択層24よりなるが、本発明のためにその構造および作用の詳細な説明は不要と考える。しかし電極の実施態様およびその使用方法の詳細

07

及びセロハンテープ等の両面粘着テープの両面に感圧性粘着剤組成物層を有するものにより一体化されている。

本発明の具体的説明としてポリエチレンとバルブとの混抄紙よりなる多孔性部材に水不透過性支持層としてポリエチレンをラミネートしたもの用いる例を詳述したが、このような毛細管作用プリッジを用いるのは先にも述べたように、これら多孔性部材が表面に撥水性を有し、しかも熱に簡単に溶融してその毛細管作用を有する連続空隙を容易に触着して液の拡散を封止できることにある。また表面が撥水性を呈するので被覆層を設けずに用いることができ、従つて製造も簡略化でき、更に上記のシールドを設けるだけで液の外部プリッジも生じず、しかも電極上の実質的に全表面に亘つて多孔性部材が接觸されているため、従来のようなシールドケースを不要とし、また前記の如きフレームに収納せずとも、例えは液滴が自動的に形成され点着される自動測定装置においての使用にも堪えられるのである。本実施態様では多

08

は説明は特開昭47-82897号、特開昭52-142584号、米国特許第4,053,381号および特開昭57-17851号公報等に開示されている。また、本発明のように未知のイオン活量成分を含む被検液と既知のイオン活量の標準液のイオン活量に基づく電位差を測定する示差測定では対電極の電気化学的特性が同一であることが望ましい。このような観点に基づいて、簡単に同一物性の対電極を構成でき、しかも特別の電気絶縁化手段も必要としない発明が本発明者等によつて特開昭第57-40398号で提案されている。即ち、電気絶縁性支持体に構成される各電極構成層において、好ましくはその最外層のイオン選択層形成前にその電極構成層上より金属層を分断するスクラッチ処理を実施する事により対電極を構成するのである。このスクラッチ操作は鋭利な刃物などで簡単に行なえ、しかも分割される金属層間の電気絶縁は完全に達成できて対電極が得られる。このようにして構成された長尺な帯状の対電極上に本発明の一実施態様のような個々の毛細管作用

09

プリッジをそれぞれ設置して接着後截断していくか、或いは予め前記のように構成された毛細管作用プリッジも長尺な帯状として構成し、対電極に接着後、毛細管作用プリッジと電極と一緒に截断して一個のイオン活量測定器具を得ることもできる。以上の如く記載した態様において、そのシールドされた毛細管作用プリッジに該当する部分は狭い程、接触界面が形成されてイオン移動が許容されるまでに要する時間が短かく、また点着される液量が少なくてすむので好ましい。

以上述べた通り、本発明は毛細管作用プリッジを構成する多孔性部材で対電極表面を被つて毛細管作用プリッジ一体型カバーシートを形成することで従来タイプのカバーシートとフレームからなるシールドケースを不要とし、しかも従来のものと同等の機能を有するイオン活量測定器具が簡単に得られることである。

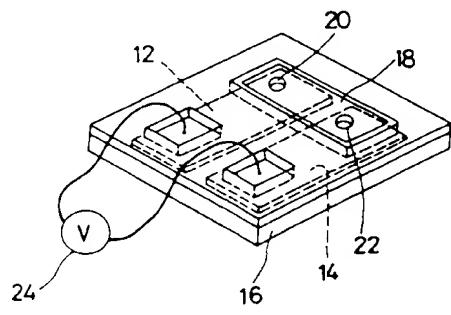
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来タイプのイオン活量測定器具の構成を説明する概略斜視図。

01

(2)

第 1 図



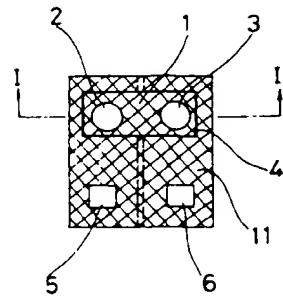
第2図は本発明の一実施態様を示す平面図、第3図は第2図の1-1線における断面図である。

1…毛細管作用プリッジ、2, 3…液受け孔、4…シールド、5, 6…電気接続端子孔、7, 8…イオン選択電極、9…接着層、10…水不透過性支持層、11…多孔性部材。



代理人弁理士(8107)佐々木清隆(ほか3名)

第 2 図



第 3 図

